

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-083585

(43)Date of publication of application : 22.03.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 4/62

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-270472

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 06.09.2000

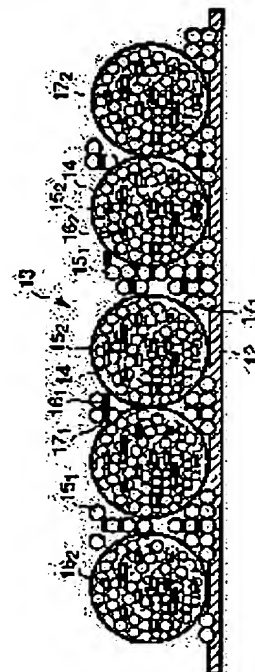
(72)Inventor : MONMA JUN
SAKURAI KATSUYUKI
HASEBE HIROYUKI
MORITA TOMOKAZU

(54) POSITIVE ELECTRODE AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode having improved cycle characteristics under the condition of charging by a high voltage and a large current.

SOLUTION: The feature is that this positive electrode is provided with a composite particle 14 containing an active material particle 152, a conductive material 162, and a resin 172, a positive electrode layer 13 containing an active material particle 151, and a collector 12 by which the positive electrode 13 are carried.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The positive electrode characterized by providing the positive-electrode layer containing the composite particle and active material particle containing an active material particle, electric conduction material, and resin, and the charge collector with which said positive-electrode layer is supported.

[Claim 2] The positive electrode according to claim 1 characterized by the particle-size ratios computed by B/A being 3-30 when mean particle diameter of said active material particle is set to A and mean particle diameter of said composite particle is set to B.

[Claim 3] Said positive-electrode layer is a positive electrode according to claim 1 characterized by being in within the limits whose 50% pore diameter equivalent to 50% of accumulation value in the accumulation pore diameter distribution searched for by the method of mercury penetration is 0.2-1.5 micrometers.

[Claim 4] Said composite particle is a positive electrode claim 1 characterized by combining said active material particle and said electric conduction material with said resin - given in 3 any 1 terms.

[Claim 5] It is the nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by having the charge collector with which the positive-electrode layer containing the composite particle and active material particle to which said positive electrode contains an active material particle, electric conduction material, and resin in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery possessing a positive electrode, a negative electrode, and nonaqueous electrolyte, and said positive-electrode layer are supported.

[Claim 6] It is the nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by having the charge collector with which the positive-electrode layer containing the composite particle and active material particle to which said positive electrode contains an active material particle, electric conduction material, and resin in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery possessing the electrode group which the separator was made to intervene and wound the positive electrode and the negative electrode spirally, and the nonaqueous electrolyte held at said electrode group, and said positive-electrode layer are supported.

[Claim 7] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 5 or 6 characterized by the particle-size ratios computed by B/A being 3-30 when mean particle diameter of said active material particle is set to A and mean particle diameter of said composite particle is set to B.

[Claim 8] Said positive-electrode layer is a nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 5 or 6 characterized by being in within the limits whose 50% pore diameter equivalent to 50% of accumulation value in the accumulation pore diameter distribution searched for by the method of mercury penetration is 0.2-1.5 micrometers.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the nonaqueous electrolyte rechargeable battery equipped with a positive electrode and this positive electrode.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, high-performance-izing of electronic equipment, a miniaturization, and portable-ization progress by advance of an electronic technique, and the demand of the formation of a high energy consistency of the cell used for these portable electronic devices has become strong. Conventionally, although the nickel cadmium battery, the lead cell, etc. were in use, by these cells, the rechargeable battery used for these electronic equipment had low discharge potential, and was not fully able to meet the demand of the formation of a high energy consistency.

[0003] Research of the rechargeable lithium-ion battery equipped with the negative electrode which contains the matter in which a dope and a dedope are possible for a lithium ion like recently, for example, a carbon material, a positive electrode, and nonaqueous electrolyte is activating. It has the advantage that this rechargeable battery has a slow advance of self-discharge, and does not have a memory effect. Moreover, if a lithium content multiple oxide with an oxidation reduction potential high as an active material of said positive electrode is used, since cell voltage will become high, it also has the advantage that the cell of a high energy consistency is realizable.

[0004] by the way -- a JP,9-219190,A public presentation official report -- a lithium content multiple oxide or a carbon material, and fluorine system binder resin -- the inside of the solvent for the binder resin dissolution -- mixing -- a positive electrode -- a mixture -- a slurry or a negative electrode -- a mixture -- a slurry -- preparing -- the slurry -- spray dry desiccation -- carrying out -- a spherical positive electrode -- a mixture -- fine particles or a negative electrode -- a mixture -- it considers as fine particles and obtaining a positive electrode or a negative electrode is indicated by fabricating the fine particles.

[0005] however, said positive electrode -- a mixture -- since the positive electrode which made the charge collector support the positive-electrode layer which consists of fine particles has the low touch area of a positive-electrode layer and a charge collector, its adhesion of a positive-electrode layer and a charge collector is low, and it runs short of the touch areas of the nonaqueous electrolyte and positive active material like nonaqueous electrolyte moreover, and is further inferior to electronic conduction nature. Therefore, in the charge-and-discharge cycle to which the nonaqueous electrolyte rechargeable battery equipped with this positive electrode charges by the high voltage and the high current, a longevity life is no longer obtained.

[0006] Producing a positive electrode or a negative electrode and being formed from the resin which said protective coat does not dissolve in the both sides of the non-aqueous solvent of nonaqueous electrolyte and the solvent for the binder resin dissolution are indicated from the slurry which, on the other hand, mixes the fine particles of the lithium content multiple oxide covered with the protective coat or the fine particles of a carbon material, and a fluororesin binder in the solvent for the binder resin dissolution in a JP,9-219188,A public presentation official report, and is obtained.

[0007] However, if the front face of the lithium content multiple oxide which is positive active material is covered with a protective coat, since the direct contact to the non-aqueous solvent of the electrolytic solution and an active material will be barred, even if the protective coat has lithium ion conductivity, the reaction rate of an active material falls and a longevity life is no longer obtained in the charge-and-discharge cycle which is a

high voltage and charges by the high current.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the positive electrode and nonaqueous electrolyte rechargeable battery with which the high voltage and the cycle property under high current charge conditions have been improved.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The positive electrode concerning this invention is characterized by providing the positive-electrode layer containing the composite particle and active material particle containing an active material particle, electric conduction material, and resin, and the charge collector with which said positive-electrode layer is supported.

[0010] In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery with which the nonaqueous electrolyte rechargeable battery concerning this invention possesses a positive electrode, a negative electrode, and nonaqueous electrolyte, said positive electrode is characterized by having a positive-electrode layer containing the composite particle and active material particle containing an active material particle, electric conduction material, and resin, and the charge collector with which said positive-electrode layer is supported.

[0011] In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery possessing the nonaqueous electrolyte by which the nonaqueous electrolyte rechargeable battery concerning this invention is held in a positive electrode and a negative electrode at the electrode group which the separator was made to intervene and wound it spirally, and said electrode group, said positive electrode is characterized by having a positive-electrode layer containing the composite particle and active material particle containing an active material particle, electric conduction material, and resin, and the charge collector with which said positive-electrode layer is supported.

[0012]

[Embodiment of the Invention] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery concerning this invention possesses a sheathing material, the positive electrode contained in said sheathing material, the negative electrode contained in said sheathing material, and the nonaqueous electrolyte contained in said sheathing material. Said positive electrode possesses the positive-electrode layer containing the composite particle and active material particle containing an active material particle, electric conduction material, and resin, and the charge collector with which said positive-electrode layer is supported.

[0013] Hereafter, a positive electrode, a negative electrode, nonaqueous electrolyte, and a separator are explained.

[0014] 1) **** -- this composite particle distributes an active material particle and electric conduction material in the solution of resin, and is obtained by performing a granulation by spray dry from the obtained dispersion liquid (slurry).

[0015] Said spray dry can be carried out using a spray dryer like for example, a disk type spray dryer, a parallel-current-flow mold pressure nozzle type spray dryer, a concurrent mold pressure nozzle type spray dryer, or a counterflow mold pressure nozzle type spray dryer etc.

[0016] The resin which does not dissolve in the non-aqueous solvent contained in the nonaqueous electrolyte which has and mentions later the function to make said active material particle and said electric conduction material bind can be used for said resin. As this resin, polytetrafluoroethylene (PTFE), polyethylene (PE), polyvinyl alcohol (PVA), styrene butadiene rubber (SBR), polyvinylidene fluoride (PVdF), etc. can be mentioned, for example. Especially, PTFE is desirable. Moreover, as for said resin, it is more desirable to have the function to make a composite particle and a charge collector bind.

[0017] In addition, when using polyvinylidene fluoride (PVdF) as said resin, it is desirable by heat-treating to a composite particle to make it not dissolve in the organic solvent contained in the positive-electrode slurry which said resin is made to crystallize or fibrose and mentions it later.

[0018] As for the content of said resin in said dispersion liquid, it is desirable to make it 0.05 - 10% of the weight of within the limits. This is based on the following reasons. If the content of said resin is ****ed to less than 0.05% of the weight, the firmness of a composite particle will fall and a composite particle will become easy to lose one's shape. On the other hand, when the content of said resin exceeds 10 % of the weight, there is a possibility that the whole front face of a composite particle may be covered with resin. The more desirable range of a resin content is 0.1 - 5 % of the weight.

[0019] As said active material particle, a lithium content multiple oxide particle can be used, for example.

Especially as a lithium content multiple oxide, what a presentation is expressed with Li_xMO_2 (however, said M is transition metals and a mole ratio x shows $0.05 \leq x \leq 1.1$) to is desirable. What uses one or more sorts chosen from the group which consists of Co, nickel, and Mn as said M also in the lithium content multiple oxide expressed with said empirical formula is desirable. Moreover, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ and Li_xMnO_2 are included by the lithium content multiple oxide said whose M is Mn.

[0020] The configuration of said active material particle can be made into the shape for example, of a ball.

[0021] As for the class of active material particle in which the active material particle contained in said composite particle and said composite particle exist independently, it is possible to also make it the same and to also make it differ.

[0022] As said electric conduction material, carbon black, graphite, etc. can be mentioned, for example. The configuration of said electric conduction material can be made the shape of a globular shape, fibrous, a grain, and a scale, and tabular.

[0023] When mean particle diameter of said active material particle is set to A and mean particle diameter of said composite particle is set to B, it is desirable to carry out the particle-size ratio computed by B/A within the limits of 3-30. This is based on the following reasons. If said particle-size ratio is made less than into three, since it will become difficult to make high the osmosis rate of the liquefied nonaqueous electrolyte of a positive electrode, maintaining high density, there is a possibility that it may become impossible to fully raise the charge-and-discharge cycle life under the high voltage and the conditions in a high current. On the other hand, since there is a possibility of causing the fall of the adhesion of a positive-electrode layer and a charge collector, the fall of the electronic conduction nature of a positive electrode, or the fall of the touch area of an active material particle and nonaqueous electrolyte when said particle-size ratio exceeds 30, there is a possibility that it may become impossible to fully raise the charge-and-discharge cycle life under the high voltage and the conditions in a high current. The more desirable range of a particle-size ratio is 10-20.

[0024] As for the mean particle diameter A of said composite particle, it is desirable to carry out within the limits of 10-500 micrometers. The more desirable range is 20-200 micrometers.

[0025] The configuration of said composite particle can be made a globular shape, massive, etc.

[0026] As for said positive-electrode layer, it is desirable that it is in within the limits whose 50% pore diameter equivalent to 50% of accumulation value in the accumulation pore diameter distribution searched for by the method of mercury penetration is 0.2-1.5 micrometers. This is based on the following reasons. When a pore diameter is set to less than 0.2 micrometers said 50%, there is a possibility that it may become impossible for the impregnating ability of the liquefied nonaqueous electrolyte of a positive electrode to fall, and to fully raise the charge-and-discharge cycle life under the high voltage and the conditions in a high current. On the other hand, if a pore diameter exceeds 1.5 micrometers said 50%, since it will become difficult to obtain a high positive-electrode consistency, there is a possibility that cell capacity may fall. The more desirable range of said 50% pore diameter is 0.3-0.7.

[0027] said positive electrode -- for example, the thing for which said composite particle, said active material particle, electric conduction material, and binder resin are mixed in the solvent for the binder resin dissolution -- a positive electrode -- a mixture -- or it prepares a slurry, it applies said slurry to a charge collector and it is produced by drying -- or said positive electrode -- a mixture -- a slurry is poured into a flat tip bat etc. and it is produced by carrying out disintegration by hot air drying, and carrying out press molding of the obtained powder at a pellet type. The positive electrode of a pellet type can be used as a positive electrode of a coin mold nonaqueous electrolyte rechargeable battery.

[0028] said positive electrode -- a mixture -- as for the rate of the composite particle occupied to the whole solid content in a slurry, it is desirable to make it 5 - 80% of the weight of within the limits. This is based on the following reasons. the hole which will serve as an invasion path of liquefied nonaqueous electrolyte if the rate of said composite particle is carried out to less than 5% of the weight -- there is a possibility that structure may be buried and the permeability of the liquefied nonaqueous electrolyte of a positive electrode may fall. On the other hand, when the rate of said composite particle exceeds 80 % of the weight, there is a possibility that the binding property of a positive-electrode layer and a charge collector or the reaction rate of a lithium ion and an active material may fall. The more desirable range of the rate of said composite particle is 20 - 60 % of the weight.

[0029] Carbon black, graphite, etc. can be used for said electric conduction material. The configuration of said

electric conduction material can be made the shape of a globular shape, fibrous, a grain, and a scale, and tabular. In addition, even if it makes into the same class the electric conduction material contained in said composite particle, and said composite particle, they can also make a different class the electric conduction material which exists independently.

[0030] the ** which is not decomposed into said binder resin at the time of charge -- stable -- and a positive electrode -- a mixture -- what is dissolved in the solvent contained in a slurry can be used. As such binder resin, fluorine system binder resin is desirable. As this fluorine system binder resin, Pori 5 Pori 6 fluoride [polyvinylidene fluoride (PVdF) and propylene], Pori 3 fluoride-salt-ized ethylene, and propylenes fluoride, these copolymers, etc. can be mentioned, for example. Especially, polyvinylidene fluoride (PVdF) is desirable.

[0031] said positive electrode -- a mixture -- as for the amount of said binder resin occupied to the solid content of a slurry, it is desirable to make it 0.5 % of the weight - 7% of the weight of within the limits. This is based on the following reasons. When said amount of binder resin is carried out to less than 0.5% of the weight, there is a possibility that the moldability of a positive electrode or the adhesion of a positive-electrode layer and a charge collector may fall. On the other hand, when said amount of binder resin exceeds 7 % of the weight, while there is a possibility that the amount of positive active material may fall relatively, we are anxious about the hole structure on the front face of a positive electrode being buried, and the permeability of liquefied nonaqueous electrolyte being checked. The more desirable range of said amount of binder resin is 1 - 5 % of the weight, and the still more desirable range is 2 - 4 % of the weight.

[0032] As said solvent for the binder resin dissolution, dimethylformamide, dimethylacetamide, a methyl formamide, a tetrahydro furan, N-methyl pyrrolidone, etc. can be used, for example. When PVdF is especially used as binder resin, it is desirable to use N-methyl pyrrolidone.

[0033] As said charge collector, a conductive porosity substrate or a nonporous conductive substrate can be used. Said charge collector can be formed from aluminum, nickel, etc. It is desirable to use a conductive substrate nonporous as a charge collector especially.

[0034] 2) **** -- it is desirable to use the carbon material in which a dope and a dedope of a lithium ion are possible for the negative-electrode active material contained in this negative electrode. As such a carbon material, pyrolytic carbon, corks, artificial graphites, natural graphites, glassy carbon, an organic high-molecular-compound baking object, a carbon fiber, activated carbon, etc. can be mentioned, for example.

[0035] Especially, the scale-like graphites (graphite) from which the crystal structure developed can come to hand comparatively easily, and since crystallinity is high compared with a low crystallinity carbon material, true density is high [a kind]. Therefore, since the negative electrode containing the negative-electrode active material containing scale-like graphite can make active material pack density high, it can improve the energy density of a rechargeable battery.

[0036] this negative electrode mixes for example, a negative-electrode active material, binder resin, and the solvent for the binder resin dissolution -- a negative electrode -- a mixture -- or it prepares a slurry, it applies said slurry to a charge collector and it is produced by drying -- or said negative electrode -- a mixture -- a slurry is poured into a flat tip bat etc. and it is produced by carrying out disintegration by hot air drying, and carrying out press molding of the obtained powder at a pellet type. The negative electrode of a pellet type can be used as a negative electrode of a coin mold nonaqueous electrolyte rechargeable battery.

[0037] In case an organic solvent which was explained with the positive electrode mentioned above as said solvent for the binder resin dissolution is used, the positive electrode mentioned above having explained and the same thing can be used for said binder resin. On the other hand, in case water is used as said solvent for the binder resin dissolution, for example, an SBR emulsion, a carboxymethyl cellulose (CMC), etc. can be used for said binder resin. CMC -- a negative electrode -- a mixture -- it can be used as a thickener which raises the viscosity of a slurry. In case water is especially used as said solvent, it is desirable to use CMC as a thickener, using an SBR emulsion as binder resin.

[0038] As said charge collector, a conductive porosity substrate or a nonporous conductive substrate can be used. Said charge collector can be formed from copper, nickel, etc. It is desirable to use a conductive substrate nonporous as a charge collector especially.

[0039] 3) The nonaqueous electrolyte layer which is produced through the process which infiltrates into an electrode group the liquefied nonaqueous electrolyte (nonaqueous electrolyte) which makes a subject the nonaqueous solvent in which the electrolyte was dissolved, and this liquefied nonaqueous electrolyte, and is

arranged between said positive electrodes and said negative electrodes, and contains a non-aqueous solvent and an electrolyte can be used for the nonaqueous electrolyte of *****.

[0040] The electrode group containing said nonaqueous electrolyte layer is produced by the approach explained below. First, it is made to dry after forming the paste prepared by mixing a polymer, a non-aqueous solvent, and lithium salt. The obtained nonaqueous electrolyte layer precursor is made to intervene between a positive electrode and a negative electrode, and an electrode group is produced. After infiltrating said liquefied nonaqueous electrolyte into this electrode group, said nonaqueous electrolyte layer is obtained by making said precursor plasticize under reduced pressure.

[0041] As for said polymer, it is desirable to have thermoplasticity. As this polymer, at least one kind chosen from polyvinylidene fluoride (PVdF), a polyacrylonitrile (PAN), polyethylene oxide (PEO), a polyvinyl chloride (PVC), polyacrylate (PMMA), and poly vinylidene fluoride hexafluoropropylene (PVdF-HFP) can be used, for example.

[0042] As said non-aqueous solvent, the annular carbonate which are high dielectric constant solvents, such as ethylene carbonate, propylene carbonate, a carbonic acid butylene, and gamma-butyrolactone, a hypoviscosity solvent like 1, 2-dimethoxyethane, 2-methyl tetrahydro furan, dimethyl carbonate, methylethyl carbonate, and diethyl carbonate, etc. can be mentioned, for example. Especially, the mixed solvent of ethylene carbonate and methylethyl carbonate can be used preferably. Moreover, since bulging of the sheathing material at the time of elevated-temperature storage can be controlled when using the sheet which contains a resin layer as a sheathing material, the non-aqueous solvent containing gamma-butyrolactone is desirable.

[0043] As said electrolyte, LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiCl_4 , LiBr , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, etc. can be mentioned, for example.

[0044] In case said liquefied nonaqueous electrolyte is used, a separator can be arranged between said positive electrodes and said negative electrodes.

[0045] Said separator can be formed from a porosity sheet. As said porosity sheet, a porosity film or a nonwoven fabric can be used, for example. As for said porosity sheet, it is desirable to consist of at least one kind of ingredient chosen from polyolefine and a cellulose. As said polyolefine, polyethylene and polypropylene can be mentioned, for example. Since the porosity film which consists of polyethylene, polypropylene, or both especially can improve the safety of a rechargeable battery, it is desirable.

[0046] 4) The sheathing-material aforementioned sheathing material can be formed from the sheet containing for example, a resin layer, or a metal can.

[0047] The resin layer contained in said sheet can be formed from polyethylene, polypropylene, etc. It is desirable to use the sheet with which the metal layer and the protective layer arranged to both sides of said metal layer were unified as said sheet. Said metal layer makes the role which intercepts moisture. Said metal layer can mention aluminum, stainless steel, iron, copper, nickel, etc. Aluminum with the function it is lightweight and high especially, which intercepts moisture is desirable. Although said metal layer may be formed from one kind of metal, it may be formed from the thing which made two or more kinds of metal layers unify. The protective layer which touches the exterior between said two protective layers makes the role which prevents damage on said metal layer. This external protective layer is formed from one kind of resin layer, or two or more kinds of resin layers. On the other hand, an internal protective layer bears the role which prevents that said metal layer is corroded by nonaqueous electrolyte. This internal protective layer is formed from one kind of resin layer, or two or more kinds of resin layers. Moreover, thermoplastics can be arranged on the front face (inside of a sheet) of this internal protective layer.

[0048] Said metal can can be formed from iron, stainless steel, and aluminum.

[0049] The cylindrical shape nonaqueous electrolyte rechargeable battery which is an example of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery concerning this invention is shown in drawing 1 and drawing 2.

[0050] For example, as for the container 1 of the shape of a closed-end cylinder which consists of stainless steel, the insulator 2 is arranged at the pars basilaris ossis occipitalis. The electrode group 3 is contained in said container 1. Said electrode group 3 has structure which wound around the curled form the band-like object which carried out the laminating of a positive electrode 4, a separator 5, and the negative electrode 6 in this sequence.

[0051] Liquefied nonaqueous electrolyte (nonaqueous electrolyte) is held in said container 1. Caulking immobilization of the positive-electrode terminal 9 of the hat configuration arranged at the relief valve 8

arranged on the PTC component 7 by which opening of the hole was carried out to the center section, and said PTC component 7, and said relief valve 8 is carried out through the insulating gasket 10 at up opening of said container 1. In addition, the insurance device used as a gas drainage hole (not shown) is included in said positive-electrode terminal 9. The end of the positive-electrode lead 11 is connected to said positive electrode 4, and the other end is connected to said PTC component 7, respectively. Said negative electrode 6 is connected to said container 1 which is a negative-electrode terminal through the negative-electrode lead which is not illustrated.

[0052] Said positive electrode 4 consists of a charge collector 12 which consists of a conductive substrate, and a positive-electrode layer 13 supported by said charge collector 12, as shown in drawing 2. Said positive-electrode layer 13 contains the spherical composite particle 14, the active material particle 151, the particle-like electric conduction material 161, and binder resin 171. Said binder resin 171 mainly exists in the boundary between said composite particle 14, said active material particle 151, and one particle of the electric conduction material 161 of the shape of said particle. As for said composite particle 14, the active material particle 152 and the particle-like electric conduction material 162 were unified with resin 172.

[0053] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery concerning this invention explained above is equipped with the positive electrode possessing the positive-electrode layer containing the composite particle and active material particle containing an active material particle, electric conduction material, and resin, and the charge collector with which said positive-electrode layer is supported. Maintaining a high positive-electrode consistency, it can enlarge the opening in a positive-electrode layer, and such a positive electrode can make liquefied nonaqueous electrolyte (nonaqueous electrolyte) permeate a positive electrode promptly. Moreover, since said composite particle contains resin, the reaction rate of the dope of a lithium ion and a dedope tends to become inadequate, but the positive electrode concerning this invention has the high osmosis rate of nonaqueous electrolyte, and the active material particle which does not constitute the composite particle can be contained, and since this active material particle shows quick reactivity, it can compensate the fall of the reaction rate of the dope of the lithium ion of said composite particle, and a dedope, and can obtain a high reaction rate. Furthermore, since it can make electronic conduction nature high since the positive electrode concerning this invention can improve the touch area of the active material particles containing a composite particle, and it can make the touch area of a positive-electrode layer and a charge collector increase, it can make high adhesion of a positive-electrode layer and a charge collector. Consequently, the nonaqueous electrolyte rechargeable battery excellent in the high voltage and the cycle property under high current charge conditions is realizable by high capacity.

[0054] Especially, according to this invention, the charge-and-discharge cycle life under the high voltage in a cylindrical shape nonaqueous electrolyte rechargeable battery and high current charge conditions can be improved by leaps and bounds. It is guessed that this is what is depended on the mechanism explained below.

[0055] A cylindrical shape nonaqueous electrolyte rechargeable battery is equipped with the electrode group produced by making a separator intervene between them and winding a positive electrode and a negative electrode around a curled form, and the liquefied nonaqueous electrolyte (nonaqueous electrolyte) which sinks into said electrode group. When the thing of a vesicular structure like an aluminum network as a positive-electrode charge collector of such a rechargeable battery is used, in case an eddy coil former electrode group is produced, it becomes easy to fracture a positive electrode by the tensile stress which joins an electrode, and there is a possibility that it may become impossible to obtain the high manufacture yield. Moreover, in the rechargeable battery which uses nonaqueous electrolyte, migration of the electrolytic solution takes place in the case of charge and discharge. The positive-electrode charge collector of a vesicular structure tends to fracture an eddy coil former electrode group with the stress accompanying migration of this electrolytic solution, and it tends to cause the fall of discharge capacity.

[0056] Since it is such, a nonporous conductive substrate like aluminium foil is used abundantly at the positive-electrode charge collector of a cylindrical shape nonaqueous electrolyte rechargeable battery. However, unlike the positive electrode using a porosity charge collector, in the positive electrode which made both sides of this nonporous charge collector support a positive-electrode layer, the path which penetrates the charge collector of a positive electrode with which the electrolytic solution passes a charge collector from one positive-electrode layer, and results in the positive-electrode layer of another side further, and permeates does not exist. Therefore, it is difficult to supply nonaqueous electrolyte to the positive active material which exists near the positive-

electrode current collection body surface in addition to making the electrolytic solution permeate deeply along the thickness direction of a positive electrode from a positive-electrode front face. It becomes difficult to supply nonaqueous electrolyte to the positive active material which exists near the positive-electrode current collection body surface, so that ***** of a positive-electrode layer is raised for high-capacity-izing of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery.

[0057] Like this invention, maintaining high density by using a thing including the both sides of said composite particle and active material particle, as a positive-electrode layer supported by said nonporous charge collector, the opening of a positive-electrode layer can be enlarged and the electrolytic-solution osmosis rate of a positive electrode can be made quick. Furthermore, the reaction rate of the dope of a lithium ion and a dedope, electronic conduction nature, and the adhesion of a positive-electrode layer and a charge collector are improvable. Consequently, the high voltage of the cylindrical shape nonaqueous electrolyte rechargeable battery using a nonporous positive-electrode charge collector and the cycle property under high current charge conditions can be improved by leaps and bounds.

[0058] In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery concerning this invention, since the balance of the touch area of a positive-electrode layer and a charge collector can be optimized in the nonaqueous electrolyte permeability of a positive electrode, and the touch-area list of the active material particles containing a composite particle by setting to 3-30 the particle-size ratio computed by B/A when mean particle diameter of said active material particle is set to A and mean particle diameter of said composite particle is set to B, a charge-and-discharge cycle life can be improved more.

[0059] In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery concerning this invention, since the balance of a positive-electrode consistency and nonaqueous electrolyte permeability can be optimized by *****ing 50% pore diameter equivalent to 50% of accumulation value in the accumulation pore diameter distribution searched for by the method of mercury penetration of said positive-electrode layer within the limits of 0.2-1.5 micrometers, a charge-and-discharge cycle life can be improved more.

[0060]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained to a detail with reference to a drawing.

[0061] (Example 1)

The water-soluble emulsion of PTFE was added [as opposed to / as 67 weight sections and electric conduction material / the mixed powder of the graphite 2 weight section and the acetylene black 1 weight section] for LiCoO₂ particle whose primary particle size is 3 micrometers as <production of positive electrode> positive active material 1% of the weight by solid content conversion as resin for granulation particle formation, pure water was added and it mixed so that moisture might occupy 60% of the weight of the whole, and the distributed slurry was prepared. The inlet temperature of 250 degrees C, the outlet temperature of 130 degrees C, and an atomizer rotational frequency supplied the obtained distributed slurry in 1 minute at the spray dryer (OHKAWARA KAKOHKI make) which is 25000, it dried, and the granulation particle was obtained.

[0062] this granulation particle 70 weight section -- receiving -- LiCoO₂ particle with a primary particle size of 3 micrometers -- as the 28.5 weight sections and electric conduction material -- the graphite 1.0 weight section and the acetylene black 0.5 weight section -- adding -- further -- the PVdF3 weight section -- mixing -- further -- N-methyl pyrrolidone (NMP) -- adding -- a positive electrode -- a mixture -- the slurry was prepared. The band-like positive electrode was produced by applying this slurry to both sides of aluminium foil with a thickness of 20 micrometers using a coating machine, setting press ** to 5MPa-10MPa with a roll press machine, and performing compression molding after desiccation.

[0063] the meso face pitch based carbon fiber 80 weight section of the product made from PETOKA, Inc. as a <production of negative electrode> negative-electrode active material -- the graphite powder 20 weight section -- adding -- further -- the PVdF6 weight section -- mixing -- N-methyl pyrrolidone (NMP) -- adding -- a negative electrode -- a mixture -- the slurry was prepared. The band-like negative electrode was produced by applying the obtained slurry to both sides of copper foil whose thickness is 12 micrometers using a coating machine, and performing compression molding with a roll press machine after desiccation.

[0064] LiPF₆ was dissolved in the non-aqueous solvent which consists of 39.7 % of the weight of <preparation of nonaqueous electrolyte> ethylene carbonate, and 60.3 % of the weight of ethyl carbonate methyls by the concentration of 1 mol/L, and nonaqueous electrolyte was prepared.

[0065] The laminating of the band-like negative electrode and positive electrode which were produced as

mentioned above, and the separator with which thickness consists of a fine porosity polyethylene film which is 25 micrometers was carried out to order, and the swirl type electrode object was produced by carrying out multilayer winding. This swirl type electrode object was contained with the iron cell can with which nickel plating was performed in the condition of having arranged the electric insulating plate to those vertical both sides. Subsequently, the positive-electrode lead which consists of aluminum was drawn from the positive-electrode charge collector, and it connected with the cell lid through the safety device equipped with the PTC component as a current interrupting device. Moreover, the negative-electrode lead which consists of nickel was drawn from the negative-electrode charge collector, and it welded to the cell can.

[0066] After having pulled, continuing and pouring in said electrolytic solution into a cell can, by arranging a cell lid through a gasket in a cell can, and carrying out caulking immobilization of the cell lid at a cell can, it has the structure shown in drawing 1 mentioned above, and the diameter manufactured the cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery whose geometric capacity height is 1600mAh(s) in 65mm by 18mm.

[0067] (Example 2) The cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery was manufactured like the example 1 except making into 2 % of the weight PTFE which is resin for forming a granulation particle by solid content conversion.

[0068] (Example 3) The cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery was manufactured like the example 1 except making into 0.5 % of the weight PTFE which is resin for forming a granulation particle by solid content conversion.

[0069] (Example 4) The cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery was manufactured like the example 1 except raising the atomizer rotational frequency of a spray dryer at the time of forming the granulation particle of a positive electrode to 30000 rotations in 1 minute.

[0070] (Example 5) The cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery was manufactured like the example 1 except lowering the atomizer rotational frequency of a spray dryer at the time of forming the granulation particle of a positive electrode to 20000 rotations in 1 minute.

[0071] (Example 6) The cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery was manufactured like the example 1 except changing the roll press conditions at the time of rolling so that a positive-electrode consistency may rise 5%.

[0072] (Example 7) The cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery was manufactured like the example 1 except changing the roll press conditions at the time of rolling so that a positive-electrode consistency may rise 10%.

[0073] (Example 8) While raising the atomizer rotational frequency of a spray dryer at the time of forming the granulation particle of a positive electrode to 30000 rotations in 1 minute, the cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery was manufactured like the example 1 except changing the roll press conditions at the time of rolling so that a positive-electrode consistency may rise 5%.

[0074] (Example 9) While raising the atomizer rotational frequency of a spray dryer at the time of forming the granulation particle of a positive electrode to 30000 rotations in 1 minute, the cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery was manufactured like the example 1 except changing the roll press conditions at the time of rolling so that a positive-electrode consistency may rise 10%.

[0075] (Example 10) While lowering the atomizer rotational frequency of a spray dryer at the time of forming the granulation particle of a positive electrode to 20000 rotations in 1 minute, the cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery was manufactured like the example 1 except changing the roll press conditions at the time of rolling so that a positive-electrode consistency may rise 5%.

[0076] (Example 11) While lowering the atomizer rotational frequency of a spray dryer at the time of forming the granulation particle of a positive electrode to 20000 rotations in 1 minute, the cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery was manufactured like the example 1 except changing the roll press conditions at the time of rolling so that a positive-electrode consistency may rise 10%.

[0077] (Example 1 of a comparison) Except using only the same granulation particle as the example 1 having explained as positive active material, the cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery was manufactured like the example 1 mentioned above.

[0078] (Example 2 of a comparison) Except using only LiCoO₂ particle with a primary particle size of 3 micrometers as positive active material, the cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery was manufactured like the example 1 mentioned above.

[0079] 1) About the positive electrode (positive electrode of the condition before being included in an electrode group) of the check example 1 of the fine structure of a positive electrode, and the example 2 of a comparison, the front face is observed by one 1000 times the scale factor of this with a scanning electron microscope, the result about an example 1 is shown in drawing 3 R> 3, and the result about the example 2 of a comparison is shown in drawing 4 .

[0080] Moreover, about the cylindrical shape nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the acquired examples 1-11 and the examples 1-2 of a comparison, after the charge electrical potential difference performed 4.20V by 320mA and the charging current performed charge at 20 degrees C for 8 hours, it was left for seven days at 20 degrees C. Then, it discharged to 3.00V by 800mA of discharge currents. Subsequently, it is 500 cycle ***** about the charge and discharge which discharge by discharge current 1600mAh and termination electrical-potential-difference 3.00V after charging in charge electrical-potential-difference 4.20V, charging current 1600mAh, and charging-time 3 hours and leaving it for 10 minutes at 20 degrees C.

[0081] Then, after having decomposed in the glove compartment which carried out argon enclosure of each cell, taking out the positive electrode and sticking adhesive tape on the part of the arbitration of a positive-electrode layer front face, it was removed and the positive-electrode layer adhering to a tape was observed with the scanning electron microscope. The scanning electron microscope photograph (one 760 times the scale factor of this) about the positive electrode of an example 1 is shown in drawing 5 .

[0082] By this scanning electron microscope observation, it was able to check that the granulation particle to which an active material particle and electric conduction material become the positive electrode of the rechargeable battery of an example 1 from what was combined with resin existed so that clearly from drawing 3 and drawing 5 . Moreover, it turns out that said granulation particle does not exist in the positive electrode of the rechargeable battery of the example 2 of a comparison so that clearly from drawing 4 .

[0083] Moreover, ten visual fields of fine structures about the part of the arbitration of the positive electrode of examples 1-11 were observed by one 500 times the scale factor of this with the scanning electron microscope, and the particle size of the checked granulation shape of particle and the particle size of the primary particle (active material particle) accepted in a surrounding powder structure object were measured from the obtained microphotography. The diameter of measurement was taken as the diameter of Feret. About the primary particle (active material particle), 20-30 particle measurement was carried out per each visual field, and measurement of particle size sandwiched the particle image of each visual field with two parallel lines, and was performed by measuring the spacing. On the other hand, about the granulation particle, it considered as one particle per each visual field, and while inserting the particle image in a photograph with two parallel lines and measuring the spacing, said particle image was inserted with two parallel lines which intersect perpendicularly with said parallel lines, the spacing was measured, and the particle size of two directions was measured. The average A of the diameter of a primary particle and the average B of granulation gestalt particle diameter were calculated for every visual field, and particle-size ratio B/A was computed. It considers as particle-size ratio B/A which averages this particle-size ratio B/A by ten visual fields, and calculates it, and that result is shown in the following table 1.

[0084] Furthermore, it is after a roll press and the open pore was measured [positive electrode / of examples 1-11 and the examples 1-2 of a comparison] about the thing before being included in an electrode group using the mercury porosimeter (in CARNOERBA firm make, a part number is the CARNOERBA porosimeter 2000). First, the positive electrode was cut to 2cmx1cm, the obtained sample was supplied to the two-sheet each glass cell, and vacuum impregnation of the mercury was carried out. Oil pressure was applied to this mercury, the amount of mercury which invaded into the pore of a sample was computed from the pressure by the principle formula of Washburn, and open pore distribution of a positive electrode was searched for. Measuring range of a pore diameter was set to 1×10^{-5} to 9×10^{-5} m to 1×10^{-4} to 4×10^{-4} m. Thus, 50% pore diameter equivalent to 50% accumulation value in the acquired accumulation pore diameter distribution is shown in the following table 1.

[0085] 2) About the cylindrical shape nonaqueous electrolyte rechargeable battery of evaluation and the examples 1-11 of the cell engine performance, and the examples 1-2 of a comparison, after the charge electrical potential difference performed 4.20V by 320mA and the charging current performed charge at 20 degrees C for 8 hours, it was left for seven days at 20 degrees C. Then, it discharged to 3.00V by 800mA of discharge currents, and cycle life test shown below was performed.

[0086] In the temperature of 20 degrees C, by 4.20V, the charging current repeated the cycle which discharges

on condition that termination electrical-potential-difference 3V by 1600mA of discharge currents after performing charge by 1600mA for 3 hours, and measured the discharge capacity of a two-cycle eye and a 100 cycle eye, and the charge electrical potential difference computed the ratio of the discharge capacity of the 100 cycle eye to the discharge capacity of a two-cycle eye as a capacity maintenance factor (%). The obtained result is shown in Table 2.

[0087]

[Table 1]

	正極活物質	粒径比 (B/A)	50%気孔径 (μm)
実施例 1	造粒粒子と活物質粒子	15.1	0.62
実施例 2	造粒粒子と活物質粒子	16.2	0.65
実施例 3	造粒粒子と活物質粒子	14.8	0.58
実施例 4	造粒粒子と活物質粒子	12.1	0.47
実施例 5	造粒粒子と活物質粒子	18.2	0.70
実施例 6	造粒粒子と活物質粒子	12.2	0.49
実施例 7	造粒粒子と活物質粒子	11.1	0.37
実施例 8	造粒粒子と活物質粒子	11.6	0.44
実施例 9	造粒粒子と活物質粒子	10.2	0.31
実施例 10	造粒粒子と活物質粒子	16.8	0.64
実施例 11	造粒粒子と活物質粒子	15.0	0.57
比較例 1	造粒粒子のみ	—	0.69
比較例 2	活物質粒子のみ	—	0.18

[0088]

[Table 2]

	放電容量 (mAh)		容量維持率 (%)
	2 サイクル目	100 サイクル目	
実施例 1	1630	1481	91
実施例 2	1625	1462	90
実施例 3	1645	1520	92
実施例 4	1628	1470	90
実施例 5	1633	1505	92
実施例 6	1631	1472	90
実施例 7	1632	1455	89
実施例 8	1634	1463	90
実施例 9	1630	1410	87
実施例 10	1636	1450	89
実施例 11	1640	1475	90
比較例 1	1601	1281	80
比較例 2	1628	1319	81

[0089] The rechargeable battery of the examples 1-11 equipped with the positive electrode containing the granulation particle (composite particle) which an active material particle and electric conduction material become from what was combined with resin, and an active material particle is understood that the capacity maintenance factor after 100 cycles is high compared with the rechargeable battery of the examples 1-2 of a comparison so that clearly from Table 1 and 2. moreover, the rechargeable battery of the example 1 of a comparison equipped only with a granulation particle as positive active material -- both capacity and a capacity maintenance factor -- although -- it turns out that it is inferior compared with examples 1-11. Moreover, in the positive electrode of examples 1-11, it checked being maintained also after the gestalt of a granulation particle performs charge and discharge.

[0090] In addition, although the example applied to the cylindrical shape nonaqueous electrolyte rechargeable battery was explained in the example mentioned above After this invention intervenes and winds a separator between a positive electrode and a negative electrode at a curled form, The square shape nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the structure where the electrode group and nonaqueous electrolyte which were fabricated in the flat configuration with a press were contained in the closed-end rectangle tubed metal

container, The electrode group and nonaqueous electrolyte with which a coin mold nonaqueous electrolyte rechargeable battery, the carbon button mold nonaqueous electrolyte rechargeable battery, the positive electrode, the negative electrode, and the separator are united can apply to the thin nonaqueous electrolyte rechargeable battery contained by the sheathing material made from a sheet (for example, laminate film) containing a resin layer.

[0091]

[Effect of the Invention] According to this invention, the positive electrode and nonaqueous electrolyte rechargeable battery discharge capacity, the high voltage, and whose cycle property under high current charge conditions improved can be offered.

[Translation done.]

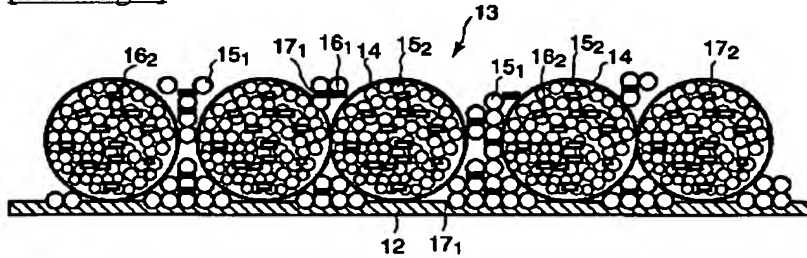
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

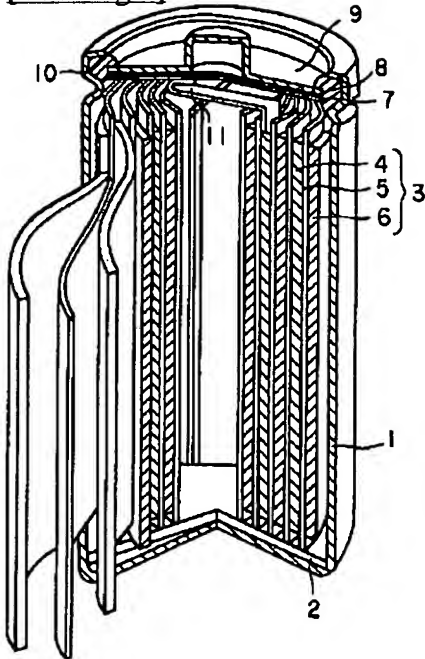
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 2]



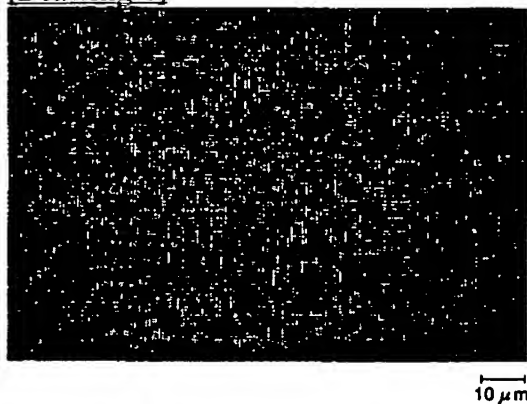
[Drawing 1]



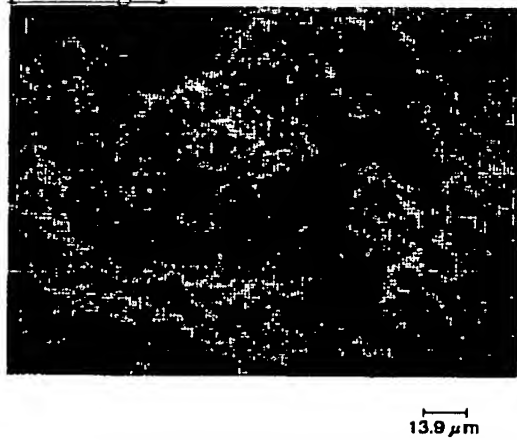
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-83585

(P 2 0 0 2 - 8 3 5 8 5 A)

(43) 公開日 平成14年3月22日(2002.3.22)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テロト* (参考)
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5H029
4/58		4/58	5H050
4/62		4/62	Z
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-270472(P2000-270472)

(22) 出願日 平成12年9月6日(2000.9.6)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72) 発明者 門馬 旬

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 櫻井 勝之

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

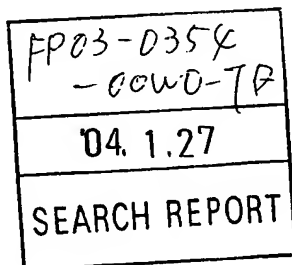
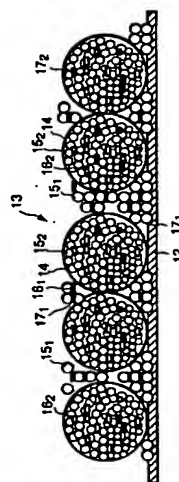
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極及び非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高電圧且つ大電流充電条件下でのサイクル特性が改善された正極を提供することを目的とする。

【解決手段】 活物質粒子15₂と導電材16₂と樹脂17₂を含有する複合粒子14及び活物質粒子15₁を含む正極層13と、前記正極層13が担持される集電体12とを具備することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 活物質粒子と導電材と樹脂を含有する複合粒子及び活物質粒子を含む正極層と、前記正極層が担持される集電体とを具備することを特徴とする正極。

【請求項2】 前記活物質粒子の平均粒径をAとし、かつ前記複合粒子の平均粒径をBとした際、 B/A で算出される粒径比が3～30であることを特徴とする請求項1記載の正極。

【請求項3】 前記正極層は、水銀圧入法により求められた累積気孔径分布における50%の累積値に相当する50%気孔径が0.2～1.5 μm の範囲内にあることを特徴とする請求項1記載の正極。

【請求項4】 前記複合粒子は、前記活物質粒子と前記導電材が前記樹脂により結合されたものであることを特徴とする請求項1～3いずれか1項記載の正極。

【請求項5】 正極と、負極と、非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、前記正極は、活物質粒子と導電材と樹脂を含有する複合粒子及び活物質粒子を含む正極層と、前記正極層が担持される集電体とを備えることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項6】 正極と負極をセパレータを介在させて渦巻状に捲回した電極群と、前記電極群に保持される非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、前記正極は、活物質粒子と導電材と樹脂を含有する複合粒子及び活物質粒子を含む正極層と、前記正極層が担持される集電体とを備えることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項7】 前記活物質粒子の平均粒径をAとし、かつ前記複合粒子の平均粒径をBとした際、 B/A で算出される粒径比が3～30であることを特徴とする請求項5または6記載の非水電解質二次電池。

【請求項8】 前記正極層は、水銀圧入法により求められた累積気孔径分布における50%の累積値に相当する50%気孔径が0.2～1.5 μm の範囲内にあることを特徴とする請求項5または6記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正極と、この正極を備えた非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子技術の進歩により電子機器の高性能化、小型化、ポータブル化が進み、これら携帯用電子機器に使用される電池の高エネルギー密度化の要求が強まっている。従来、これらの電子機器に使用される二次電池は、ニッケル・カドミウム電池や鉛電池等が主流であるが、これらの電池では放電電位が低く、高エネルギー密度化の要求に十分には応えられなかった。

【0003】最近、例えば炭素材料のようなりチウムイ

オンをドーブかつ脱ドーブが可能な物質を含む負極と、正極と、非水電解質とを備えたリチウムイオン二次電池の研究が活発化している。この二次電池は、自己放電の進行が遅く、かつメモリ効果がないという利点を有する。また、前記正極の活物質として酸化還元電位の高いリチウム含有複合酸化物を用いると、電池電圧が高くなるため、高エネルギー密度の電池を実現できるという利点も有する。

【0004】ところで、特開平9-219190号公開公報には、リチウム含有複合酸化物または炭素材料と、フッ素系バインダー樹脂とをバインダー樹脂溶解用溶媒中で混合して正極合剤スラリーまたは負極合剤スラリーを調製し、そのスラリーをスプレードライ乾燥して球状の正極合剤粉体または負極合剤粉体とし、その粉体を成形することにより正極または負極を得ることが開示されている。

【0005】しかしながら、前記正極合剤粉体からなる正極層を集電体に担持させた正極は、正極層と集電体との接触面積が低いために正極層と集電体との密着性が低く、そのうえ非水電解液のような非水電解質と正極活物質との接触面積が不足し、さらに電子伝導性に劣る。従って、この正極を備えた非水電解質二次電池は、高電圧かつ大電流で充電を行う充放電サイクルにおいて長寿命が得られなくなる。

【0006】一方、特開平9-219188号公開公報には、保護膜で被覆されたリチウム含有複合酸化物の粉体または炭素材料の粉体と、フッ素系樹脂バインダーとをバインダー樹脂溶解用溶媒中で混合して得られるスラリーから正極または負極を作製すること、及び、前記保護膜が非水電解液の非水溶媒及びバインダー樹脂溶解用溶媒の双方に溶解しない樹脂から形成されていることが記載されている。

【0007】しかしながら、正極活物質であるリチウム含有複合酸化物の表面を保護膜で被覆すると、電解液の非水溶媒と活物質との直接的な接触が妨げられるため、保護膜がリチウムイオン導電性を有していても、活物質の反応速度が低下し、高電圧で、かつ大電流で充電を行う充放電サイクルにおいて長寿命が得られなくなる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高電圧且つ大電流充電条件下でのサイクル特性が改善された正極及び非水電解質二次電池を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に係る正極は、活物質粒子と導電材と樹脂を含有する複合粒子及び活物質粒子を含む正極層と、前記正極層が担持される集電体とを具備することを特徴とするものである。

【0010】本発明に係る非水電解質二次電池は、正極と、負極と、非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、前記正極は、活物質粒子と導電材と樹脂を

含有する複合粒子及び活物質粒子を含む正極層と、前記正極層が担持される集電体とを備えることを特徴とするものである。

【0011】本発明に係る非水電解質二次電池は、正極と負極をセパレータを介在させて渦巻状に捲回した電極群と、前記電極群に保持される非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、前記正極は、活物質粒子と導電材と樹脂を含有する複合粒子及び活物質粒子を含む正極層と、前記正極層が担持される集電体とを備えることを特徴とするものである。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に係る非水電解質二次電池は、外装材と、前記外装材内に収納される正極と、前記外装材内に収納される負極と、前記外装材内に収納される非水電解質とを具備する。前記正極は、活物質粒子と導電材と樹脂を含有する複合粒子及び活物質粒子を含む正極層と、前記正極層が担持される集電体とを具備する。

【0013】以下、正極、負極、非水電解質及びセパレータについて説明する。

【0014】1) 正極

この複合粒子は、例えば、樹脂の溶液中に活物質粒子及び導電材を分散させ、得られた分散液（スラリー）からスプレードライにより造粒を行うことによって得られる。

【0015】前記スプレードライは、例えば、ディスク式噴霧乾燥装置、並行流型加圧ノズル式噴霧乾燥装置、並流型加圧ノズル式噴霧乾燥装置、あるいは向流型加圧ノズル式噴霧乾燥装置のような噴霧乾燥装置等を使用して実施することができる。

【0016】前記樹脂には、前記活物質粒子及び前記導電材を結着させる機能を有し、かつ後述する非水電解質に含まれる非水溶媒に溶解しない樹脂を使用することができる。かかる樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリエチレン（PE）、ポリビニルアルコール（PVA）、スチレンブタジエンラバー（SBR）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）等を挙げることができる。中でも、PTFEが好ましい。また、前記樹脂は、複合粒子と集電体とを結着させる機能を有していることがより望ましい。

【0017】なお、前記樹脂としてポリフッ化ビニリデン（PVdF）を使用する場合には、複合粒子に加熱処理を施すことにより前記樹脂を結晶化もしくは繊維化させて後述する正極スラリーに含有される有機溶媒へ溶解しないようにすることが好ましい。

【0018】前記分散液中の前記樹脂の含有量は、0.05～10重量%の範囲内にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。前記樹脂の含有量を0.05重量%未満にすると、複合粒子の保形性が低下して複合粒子の形が崩れ易くなる。一方、前記樹脂の

含有量が10重量%を超えると、複合粒子の表面全体が樹脂で被覆される恐れがある。樹脂含有量のより好ましい範囲は、0.1～5重量%である。

【0019】前記活物質粒子としては、例えば、リチウム含有複合酸化物粒子を使用することができる。特に、リチウム含有複合酸化物としては、組成が Li_xMO_2 （但し、前記Mは遷移金属であり、モル比xは $0.05 \leq x \leq 1.1$ を示す）で表わされるものが好ましい。前記組成式で表わされるリチウム含有複合酸化物の中でも、前記MとしてCo、Ni及びMnよりなる群から選択される1種以上を使用するものが好ましい。また、前記MがMnであるリチウム含有複合酸化物には、 Li 、 Mn_2O_4 及び Li 、 MnO_2 が包含される。

【0020】前記活物質粒子の形状は、例えば、球状にすることができる。

【0021】前記複合粒子に含有される活物質粒子と前記複合粒子とは別に存在する活物質粒子の種類は、同一にすることも、異ならせることも可能である。

【0022】前記導電材としては、例えば、カーボンブラック、グラファイト等を挙げることができる。前記導電材の形状は、例えば、球状、繊維状、粒状、鱗片状、板状にすることができる。

【0023】前記活物質粒子の平均粒径をAとし、かつ前記複合粒子の平均粒径をBとした際、 B/A で算出される粒径比を3～30の範囲内にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。前記粒径比を3未満にすると、高密度を維持しつつ、正極の液状非水電解質の浸透速度を高くすることが困難になるため、高電圧かつ大電流での条件下における充放電サイクル寿命を十分に向上させることができなくなる恐れがある。一方、前記粒径比が30を超えると、正極層と集電体との密着性の低下、正極の電子伝導性の低下、あるいは活物質粒子と非水電解質との接触面積の低下などを招く恐れがあるため、高電圧かつ大電流での条件下における充放電サイクル寿命を十分に向上させることができなくなる恐れがある。粒径比のより好ましい範囲は、10～20である。

【0024】前記複合粒子の平均粒径Aは、10～500 μm の範囲内にすることが好ましい。より好ましい範囲は、20～200 μm である。

【0025】前記複合粒子の形状は、例えば、球状、塊状等にすることができる。

【0026】前記正極層は、水銀圧入法により求められた累積気孔径分布における50%の累積値に相当する50%気孔径が0.2～1.5 μm の範囲内にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。前記50%気孔径を0.2 μm 未満にすると、正極の液状非水電解質の含浸性が低下して高電圧かつ大電流での条件下における充放電サイクル寿命を十分に向上させることができなくなる恐れがある。一方、前記50%気孔径

が1.5 μm を超えると、高い正極密度を得ることが困難になるため、電池容量が低下する恐れがある。前記50%気孔径のより好ましい範囲は、0.3~0.7である。

【0027】前記正極は、例えば、前記複合粒子、前記活物質粒子、導電材及びバインダー樹脂をバインダー樹脂溶解用溶媒中で混合することにより正極合剤スラリーを調製し、前記スラリーを集電体に塗布し、乾燥することにより作製されるか、あるいは前記正極合剤スラリーを平型パットなどに注ぎ込み、熱風乾燥により粉末化し、得られた粉末をペレット状にプレス成型することによって作製される。ペレット状の正極は、コイン型非水電解質二次電池の正極として使用することができる。

【0028】前記正極合剤スラリー中の固形分全体に占める複合粒子の割合は、5~80重量%の範囲内にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。前記複合粒子の割合を5重量%未満にすると、液状非水電解質の侵入経路となる孔構造が埋まって正極の液状非水電解質の浸透性が低下する恐れがある。一方、前記複合粒子の割合が80重量%を超えると、正極層と集電体との結着性、あるいはリチウムイオンと活物質の反応速度が低下する恐れがある。前記複合粒子の割合のより好ましい範囲は、20~60重量%である。

【0029】前記導電材には、例えば、カーボンブラック、グラファイト等を使用することができる。前記導電材の形状は、例えば、球状、繊維状、粒状、鱗片状、板状にすることができる。なお、前記複合粒子中に含有される導電材と、前記複合粒子とは別に存在する導電材は、同じ種類にしても、あるいは異なる種類にすることもできる。

【0030】前記バインダー樹脂には、充電時に分解せずに安定で、かつ正極合剤スラリーに含有される溶媒に溶解するものを使用することができる。このようなバインダー樹脂としては、フッ素系バインダー樹脂が望ましい。かかるフッ素系バインダー樹脂としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリ六フッ化プロピレン、ポリ三フッ化塩化エチレン、ポリ五フッ化プロピレン、あるいはこれらの共重合体等を挙げることができる。中でも、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)が好ましい。

【0031】前記正極合剤スラリーの固形分に占める前記バインダー樹脂の量は、0.5重量%~7重量%の範囲内にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。前記バインダー樹脂量を0.5重量%未満にすると、正極の成形性、あるいは正極層と集電体との密着性が低下する恐れがある。一方、前記バインダー樹脂量が7重量%を超えると、正極活物質量が相対的に低下する恐れがあると共に、正極表面の孔構造が埋まって液状非水電解質の浸透性が阻害されることが懸念される。前記バインダー樹脂量のより好ましい範囲は、1~

5重量%で、さらに好ましい範囲は2~4重量%である。

【0032】前記バインダー樹脂溶解用溶剤としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、N-メチルピロリドン等を使用することができる。特に、バインダー樹脂としてPVdFを使用した場合には、N-メチルピロリドンを使用することが好ましい。

【0033】前記集電体としては、多孔質な導電性基板、または無孔の導電性基板を使用することができる。前記集電体は、例えば、アルミニウム、ニッケル等から形成することができる。特に、集電体として無孔の導電性基板を使用することが好ましい。

【0034】2) 負極

この負極に含有される負極活物質には、リチウムイオンをドーブかつ脱ドーブ可能な炭素材料を用いることが好ましい。このような炭素材料としては、例えば、熱分解炭素、コークス類、人造黒鉛類、天然黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭などを挙げることができる。

【0035】中でも、結晶構造が発達した鱗片状黒鉛(グラファイト)類は、比較的容易に入手でき、低結晶性炭素材料に比べて結晶性が高いために真密度が高い。したがって、鱗片状グラファイトを含む負極活物質を含有した負極は、活物質充填密度を高くすることができるため、二次電池のエネルギー密度を向上することができる。

【0036】この負極は、例えば、負極活物質、バインダー樹脂及びバインダー樹脂溶解用溶媒を混合することにより負極合剤スラリーを調製し、前記スラリーを集電体に塗布し、乾燥することにより作製されるか、あるいは前記負極合剤スラリーを平型パットなどに注ぎ込み、熱風乾燥により粉末化し、得られた粉末をペレット状にプレス成型することによって作製される。ペレット状の負極は、コイン型非水電解質二次電池の負極として使用することができる。

【0037】前記バインダー樹脂溶解用溶媒として前述した正極で説明したような有機溶媒を使用する際、前記バインダー樹脂には、前述した正極で説明したのと同様なものを使用することができる。一方、前記バインダー樹脂溶解用溶媒として水を使用する際、前記バインダー樹脂には、例えば、SBRエマルション、カルボキシメチルセルロース(CMC)等を使用することができる。CMCは、負極合剤スラリーの粘度を上げる増粘剤として使用することができる。特に、前記溶剤として水を使用する際、バインダー樹脂としてSBRエマルションを用い、かつ増粘剤としてCMCを用いることが望ましい。

【0038】前記集電体としては、多孔質な導電性基板、または無孔の導電性基板を使用することができる。

前記集電体は、例えば、銅、ニッケル等から形成することができる。特に、集電体として無孔の導電性基板を使用することが好ましい。

【0039】3) 非水電解質

この非水電解質には、電解質が溶解された非水溶媒を主体とする液状非水電解質（非水電解液）、この液状非水電解質を電極群に含浸させる工程を経て作製され、前記正極と前記負極の間に配置され、かつ非水溶媒及び電解質を含有する非水電解質層等を用いることができる。

【0040】前記非水電解質層を含む電極群は、例えば、以下に説明する方法で作製される。まず、ポリマー、非水溶媒及びリチウム塩を混合することにより調製されたペーストを成膜した後、乾燥させる。得られた非水電解質層前駆体を正極及び負極の間に介在させて電極群を作製する。この電極群に前記液状非水電解質を含浸させた後、減圧下で前記前駆体を可塑化させることにより、前記非水電解質層を得る。

【0041】前記ポリマーは、熱可塑性を有することが好ましい。かかるポリマーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリアクリレート（PMMA）及びポリビニリデンフルオライドヘキサフルオロプロピレン（PVdF-HFP）から選ばれる少なくとも1種類を用いることができる。

【0042】前記非水溶媒としては、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、 γ -ブチロラクトン等の高誘電率溶媒である環状炭酸エステルや、1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、炭酸ジメチル、炭酸メチルエチル、炭酸ジエチルのような低粘度溶媒等を挙げることができる。なかでも、炭酸エチレンと炭酸メチルエチルとの混合溶媒を好ましく使用することができる。また、外装材として樹脂層を含むシートを使用する場合には、高温貯蔵時の外装材の膨れを抑制することができるため、 γ -ブチロラクトンを含有する非水溶媒が好ましい。

【0043】前記電解質としては、例えば、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ などを挙げることができる。

【0044】前記液状非水電解質を使用する際、前記正極と前記負極の間にセパレータを配置することができる。

【0045】前記セパレータは、多孔質シートから形成することができる。前記多孔質シートとしては、例えば、多孔質フィルム、もしくは不織布を用いることができる。前記多孔質シートは、例えば、ポリオレフィン及びセルロースから選ばれる少なくとも1種類の材料からなることが好ましい。前記ポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンを挙げることが

きる。中でも、ポリエチレンか、あるいはポリプロピレン、または両者からなる多孔質フィルムは、二次電池の安全性を向上できるため、好ましい。

【0046】4) 外装材

前記外装材は、例えば、樹脂層を含むシート、または金属層等から形成することができる。

【0047】前記シートに含まれる樹脂層は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等から形成することができる。前記シートとしては、金属層と、前記金属層の両面に配置された保護層とが一体化されたシートを用いることが望ましい。前記金属層は、水分を遮断する役割をなす。前記金属層は、例えば、アルミニウム、ステンレス、鉄、銅、ニッケル等を挙げることができる。中でも、軽量で、水分を遮断する機能が高いアルミニウムが好ましい。前記金属層は、1種類の金属から形成しても良いが、2種類以上の金属層を一体化させたものから形成しても良い。前記2つの保護層のうち、外部と接する保護層は前記金属層の損傷を防止する役割をなす。この外部保護層は、1種類の樹脂層、もしくは2種類以上の樹脂層から形成される。一方、内部保護層は、前記金属層が非水電解質により腐食されるのを防止する役割を担う。この内部保護層は、1種類の樹脂層、もしくは2種類以上の樹脂層から形成される。また、かかる内部保護層の表面（シートの内面）に熱可塑性樹脂を配することができる。

【0048】前記金属層は、例えば、鉄、ステンレス、アルミニウムから形成することができる。

【0049】本発明に係る非水電解質二次電池の一例である円筒形非水電解質二次電池を図1及び図2に示す。

【0050】例えばステンレスからなる有底円筒状の容器1は、底部に絶縁体2が配置されている。電極群3は、前記容器1内に収納されている。前記電極群3は、正極4、セパレータ5及び負極6をこの順序で積層した带状物を渦巻き状に巻回した構造になっている。

【0051】前記容器1内には、液状非水電解質（非水電解液）が収容されている。中央部に孔が開いたPTC素子7、前記PTC素子7上に配置された安全弁8及び前記安全弁8に配置された帽子形状の正極端子9は、前記容器1の上部開口部に絶縁ガasket 10を介してかしめ固定されている。なお、前記正極端子9には、ガス抜き孔（図示しない）となる安全機構が組み込まれている。正極リード11の一端は、前記正極4に、他端は前記PTC素子7にそれぞれ接続されている。前記負極6は、図示しない負極リードを介して負極端子である前記容器1に接続されている。

【0052】前記正極4は、図2に示すように、導電性基板からなる集電体12と、前記集電体12に担持される正極層13とから構成される。前記正極層13は、球状の複合粒子14と、活物質粒子15と、粒子状の導電材16と、バインダー樹脂17とを含有する。前記

バインダー樹脂17は、主に、前記複合粒子14、前記活物質粒子15、及び前記粒子状の導電材16、のいずれかの粒子間の境界に存在する。前記複合粒子14は、活物質粒子15と粒子状の導電材16とが樹脂17により一体化されたものからなる。

【0053】以上説明した本発明に係る非水電解質二次電池は、活物質粒子と導電材と樹脂を含有する複合粒子及び活物質粒子を含む正極層と、前記正極層が担持される集電体とを具備する正極を備える。このような正極は、高い正極密度を維持しつつ、正極層中の空隙を大きくして液状非水電解質（非水電解液）を正極に速やかに浸透させることができる。また、前記複合粒子は樹脂を含有しているためにリチウムイオンのドーブ且つ脱ドーブの反応速度が不十分になりやすいが、本発明に係る正極は、非水電解液の浸透速度が高く、かつ複合粒子を構成していない活物質粒子を含有し、この活物質粒子は迅速な反応性を示すため、前記複合粒子のリチウムイオンのドーブ且つ脱ドーブの反応速度の低下を補って高い反応速度を得ることができる。さらに、本発明に係る正極は、複合粒子を含む活物質粒子同士の接触面積を向上することができ、また正極層と集電体との接触面積を増加させることができるために正極層と集電体との密着性を高くすることができる。その結果、高容量で、高電圧且つ大電流充電条件下でのサイクル特性に優れた非水電解質二次電池を実現することができる。

【0054】特に、本発明によれば、円筒形非水電解質二次電池における高電圧かつ大電流充電条件下での充放電サイクル寿命を飛躍的に向上することができる。これは以下に説明するメカニズムによるものと推測される。

【0055】円筒形非水電解質二次電池は、正極と負極をその間にセパレータを介在させて渦巻き状に捲回することにより作製された電極群と、前記電極群に含浸される液状非水電解質（非水電解液）とを備える。このような二次電池の正極集電体としてアルミニウムネットのような多孔質構造のものを使用すると、渦巻き型電極群を作製する際に電極に加わる引張り応力で正極が破断しやすくなって高い製造歩留まりを得られなくなる恐れがある。また、非水電解液を使用する二次電池では、充放電の際に電解液の移動が起こる。渦巻き型電極群は、この電解液の移動に伴う応力により多孔質構造の正極集電体が破断しやすく、放電容量の低下を招き易い。

【0056】このようなことから、円筒形非水電解質二次電池の正極集電体には、アルミニウム箔のような無孔の導電性基板が多用されている。しかしながら、この無孔の集電体の両面に正極層を担持させた正極においては、多孔質な集電体を用いる正極と異なり、電解液が一方の正極層から集電体を通過し、さらに他方の正極層に至るような正極の集電体を貫通して浸透する経路が存在しない。よって、電解液を正極表面から正極の厚さ方向

に沿って深く浸透させる以外に、正極集電体表面近くに存在する正極活物質に非水電解液を供給することは難しい。正極集電体表面近くに存在する正極活物質に非水電解液を供給するのは、非水電解液二次電池の高容量化のために、正極層の嵩密度を上げるほど困難になる。

【0057】本発明のように、前記無孔の集電体に担持される正極層として、前記複合粒子と活物質粒子の双方を含むものを用いることによって、高密度を維持しつつ、正極層の空隙を大きくして正極の電解液浸透速度を速くすることができる。さらに、リチウムイオンのドーブ且つ脱ドーブの反応速度、電子伝導性及び正極層と集電体との密着性を改善することができる。その結果、無孔の正極集電体を用いる円筒形非水電解質二次電池の高電圧且つ大電流充電条件下におけるサイクル特性を飛躍的に向上することができる。

【0058】本発明に係る非水電解質二次電池において、前記活物質粒子の平均粒径をAとし、かつ前記複合粒子の平均粒径をBとした際、 B/A で算出される粒径比を3~30にすることによって、正極の非水電解液浸透性、複合粒子を含む活物質粒子同士の接触面積並びに正極層と集電体との接触面積のバランスを最適化することができるため、充放電サイクル寿命をより向上することができる。

【0059】本発明に係る非水電解質二次電池において、前記正極層の水銀圧入法により求められた累積気孔径分布における50%の累積値に相当する50%気孔径を0.2~1.5 μm の範囲内にすることによって、正極密度と非水電解液浸透性のバランスを最適化することができるため、充放電サイクル寿命をより向上することができる。

【0060】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照して詳細に説明する。

【0061】（実施例1）

<正極の作製>正極活物質として一次粒径が3 μm の LiCoO_2 粒子を67重量部と、導電材としてグラファイト2重量部と、アセチレンブラック1重量部との混合粉末に対し、造粒粒子形成用樹脂としてPTFEの水溶性エマルジョンを固形分換算で1重量%添加し、水分が全体の60重量%を占めるように純水を加えて混合し、分散スラリーを調製した。得られた分散スラリーを入口温度250℃、出口温度130℃、アトマイザ回転数が1分間に25000であるスプレードライヤー（大川原化工機製）に投入して乾燥し、造粒粒子を得た。

【0062】この造粒粒子70重量部に対し、一次粒径3 μm の LiCoO_2 粒子を28.5重量部と導電材としてグラファイト1.0重量部とアセチレンブラック0.5重量部を添加し、さらにPVdF3重量部を混合し、さらにN-メチルピロリドン（NMP）を添加して正極合剤スラリーを調製した。このスラリーをコーター

を用いて厚さ20 μ mのアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレス機でプレス圧を5MPa~10MPaにして圧縮成型を行うことにより、帯状の正極を作製した。

【0063】＜負極の作製＞負極活物質として株式会社ベトカ製のメソフェースピッチ系炭素繊維80重量部にグラファイト粉末20重量部を添加し、さらにPVdF6重量部を混合し、N-メチルピロリドン（NMP）を加えて負極合剤スラリーを調製した。得られたスラリーをコーターを用いて厚さが12 μ mの銅箔の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレス機で圧縮成型を行うことにより、帯状の負極を作製した。

【0064】＜非水電解液の調製＞炭酸エチレン39.7重量%と炭酸エチルメチル60.3重量%からなる非水溶媒にLiPF₆を1mol/Lの濃度で溶解させ、非水電解液を調製した。

【0065】以上のように作製した帯状の負極及び正極と、厚さが25 μ mの微多孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータとを順に積層して多層捲回することにより、渦巻式電極体を作製した。この渦巻式電極体をその上下両面に絶縁板を配置した状態でニッケルメッキが施された鉄製の電池缶に収納した。次いで、アルミニウムから成る正極リードを正極集電体から導出し、電流遮断装置としてのPTC素子を備えた安全装置を介して電池蓋に接続した。また、ニッケルから成る負極リードを負極集電体から導出し、電池缶に溶接した。

【0066】ひきつづき、電池缶内に前記電解液を注入した後、電池缶内に電池蓋をガスケットを介して配置し、電池缶に電池蓋をかしめ固定することによって、前述した図1に示す構造を有し、直径が18mmで、高さが65mmで、理論容量が1600mAhである円筒型非水電解質二次電池を製造した。

【0067】（実施例2）造粒粒子を形成するための樹脂であるPTFEを固形分換算で2重量%とすること以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を製造した。

【0068】（実施例3）造粒粒子を形成するための樹脂であるPTFEを固形分換算で0.5重量%とすること以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を製造した。

【0069】（実施例4）正極の造粒粒子を形成する際の、スプレードライヤーのアトマイザ回転数を1分間に3000回転に上げること以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を製造した。

【0070】（実施例5）正極の造粒粒子を形成する際の、スプレードライヤーのアトマイザ回転数を1分間に2000回転に下げること以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を製造した。

【0071】（実施例6）正極密度が5%上昇するように圧延時のロールプレス条件を変えること以外は、実施

例1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を製造した。

【0072】（実施例7）正極密度が10%上昇するように圧延時のロールプレス条件を変えること以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を製造した。

【0073】（実施例8）正極の造粒粒子を形成する際の、スプレードライヤーのアトマイザ回転数を1分間に3000回転に上げると共に、正極密度が5%上昇するように圧延時のロールプレス条件を変えること以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を製造した。

【0074】（実施例9）正極の造粒粒子を形成する際の、スプレードライヤーのアトマイザ回転数を1分間に3000回転に上げると共に、正極密度が10%上昇するように圧延時のロールプレス条件を変えること以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を製造した。

【0075】（実施例10）正極の造粒粒子を形成する際の、スプレードライヤーのアトマイザ回転数を1分間に2000回転に下げると共に、正極密度が5%上昇するように圧延時のロールプレス条件を変えること以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を製造した。

【0076】（実施例11）正極の造粒粒子を形成する際の、スプレードライヤーのアトマイザ回転数を1分間に2000回転に下げると共に、正極密度が10%上昇するように圧延時のロールプレス条件を変えること以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を製造した。

【0077】（比較例1）実施例1で説明したのと同様な造粒粒子のみを正極活物質とすること以外は、前述した実施例1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を製造した。

【0078】（比較例2）一次粒径3 μ mのLiCoO₂粒子のみを正極活物質とすること以外は、前述した実施例1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を製造した。

【0079】1）正極の微細構造の確認
実施例1及び比較例2の正極（電極群に組み込まれる前の状態の正極）について、その表面を走査電子顕微鏡で倍率1000倍で観察し、実施例1についての結果を図3に、比較例2についての結果を図4に示す。

【0080】また、得られた実施例1~11および比較例1~2の円筒形非水電解質二次電池について、20℃にて、充電電圧が4.20V、充電電流が320mAで、8時間充電を行った後、20℃にて7日間放置した。その後、放電電流800mAで3.00Vまで放電した。次いで、20℃にて、充電電圧4.20V、充電電流1600mAh、充電時間3時間で充電し、10分

間放置した後、放電電流1600mA・h、終止電圧3.00Vで放電する充放電を500サイクル繰り返した。

【0081】その後、各電池をアルゴン封入したグローブボックス内で分解し、正極を取り出し、正極層表面の任意の箇所に粘着テープを張り付けた後、それを剥がし、テープに付着した正極層を走査型電子顕微鏡で観察した。図5に、実施例1の正極についての走査型電子顕微鏡写真(倍率760倍)を示す。

【0082】この走査型電子顕微鏡観察により、図3及び図5から明らかなように、実施例1の二次電池の正極に、活物質粒子と導電材が樹脂により結合されたものからなる造粒粒子が存在することを確認することができた。また、図4から明らかなように、比較例2の二次電池の正極には、前記造粒粒子が存在しないことがわかる。

【0083】また、実施例1～11の正極の任意の箇所についての微細構造を走査型電子顕微鏡により倍率500倍で10視野観察し、得られた顕微鏡写真から、確認された造粒粒子形態の粒径と、周辺の粉末状構造体に認められる一次粒子(活物質粒子)の粒径を測定した。測定径は、Feret径とした。一次粒子(活物質粒子)については、各視野につき20～30粒子測定し、粒径の測定は、各視野の粒子像を二本の平行線で挟み、その間隔を計ることで行った。一方、造粒粒子については、各視野につき1粒子とし、写真に写った粒子像を二本の平行線で挟み、その間隔を測定すると共に、前記粒子像を前記平行線と直交する二本の平行線で挟み、その間隔を測定し、二方向の粒径を測定した。各視野ごとに一次粒子径の平均値Aと造粒形態粒子径の平均値Bとを求め、粒径比B/Aを算出した。この粒径比B/Aを10視野分平均し、求める粒径比B/Aとし、その結果を下記表1

	正極活物質	粒径比 (B/A)	50%気孔径 (μm)
実施例1	造粒粒子と活物質粒子	15.1	0.62
実施例2	造粒粒子と活物質粒子	16.2	0.65
実施例3	造粒粒子と活物質粒子	14.8	0.58
実施例4	造粒粒子と活物質粒子	12.1	0.47
実施例5	造粒粒子と活物質粒子	18.2	0.70
実施例6	造粒粒子と活物質粒子	12.2	0.49
実施例7	造粒粒子と活物質粒子	11.1	0.37
実施例8	造粒粒子と活物質粒子	11.6	0.44
実施例9	造粒粒子と活物質粒子	10.2	0.31
実施例10	造粒粒子と活物質粒子	16.8	0.64
実施例11	造粒粒子と活物質粒子	15.0	0.57
比較例1	造粒粒子のみ	—	0.69
比較例2	活物質粒子のみ	—	0.18

【0088】

に示す。

【0084】さらに、実施例1～11及び比較例1～2の正極について、ロールプレス後で、かつ電極群に組み込まれる前のものについて、水銀ポロシメーター(CARNOERBA会社製で、型番がCARNOERBAポロシメーター2000である)を用い、開気孔の測定を行った。まず、正極を2cm×1cmに切断し、得られた試料を各2枚ガラスセルに投入して水銀を真空注入した。この水銀に油圧をかけ、試料の細孔に侵入した水銀量をWashburnの原理式にて圧力から算出し、正極の開気孔分布を求めた。気孔径の測定範囲は、 $1 \times 10^{-9} \text{m} \sim 1 \times 10^{-4} \text{m}$ とした。このようにして得られた累積気孔径分布における50%累積値に相当する50%気孔径を下記表1に示す。

【0085】2) 電池性能の評価

また、実施例1～11および比較例1～2の円筒形非水電解液二次電池について、20℃にて、充電電圧が4.20V、充電電流が320mAで、8時間充電を行った後、20℃にて7日間放置した。その後、放電電流800mAで3.00Vまで放電し、以下に示すサイクル寿命試験を行った。

【0086】温度20℃において、充電電圧が4.20Vで、充電電流が1600mAで、3時間充電を行った後、放電電流1600mAで終止電圧3Vの条件で放電を行うサイクルを繰り返し、2サイクル目と100サイクル目の放電容量を測定し、2サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の比率を容量維持率(%)として算出した。得られた結果を表2に示す。

【0087】

【表1】

【表2】

	放電容量 (mAh)		容量維持率 (%)
	2サイクル目	100サイクル目	
実施例1	1630	1481	91
実施例2	1625	1462	90
実施例3	1645	1520	92
実施例4	1628	1470	90
実施例5	1633	1505	92
実施例6	1631	1472	90
実施例7	1632	1455	89
実施例8	1634	1463	90
実施例9	1630	1410	87
実施例10	1636	1450	89
実施例11	1640	1475	90
比較例1	1601	1281	80
比較例2	1628	1319	81

【0089】表1及び表2から明らかなように、活物質粒子及び導電材が樹脂により結合されたものからなる造粒粒子（複合粒子）と活物質粒子を含む正極を備えた実施例1～11の二次電池は、比較例1～2の二次電池に比べて、100サイクル後の容量維持率が高いことがわかる。また、正極活物質として造粒粒子のみを備える比較例1の二次電池は、容量及び容量維持率のいずれもが実施例1～11に比べて劣ることがわかる。また、実施例1～11の正極においては、造粒粒子の形態が充放電を行った後でも維持されていることを確認した。

【0090】なお、前述した実施例においては、円筒形非水電解質二次電池に適用した例を説明したが、本発明は、正極と負極の間にセパレータを介在して渦巻き状に捲回した後、プレスにより扁平形状に成形した電極群及び非水電解質が有底矩形筒状の金属製容器内に収納された構造の角形非水電解質二次電池、コイン型非水電解質二次電池、ボタン型非水電解質二次電池、正極、負極及びセパレータが一体化されている電極群及び非水電解質が樹脂層を含むシート（例えば、ラミネートフィルム）製外装材に収納された薄型非水電解質二次電池等に適用することができる。

【0091】

【発明の効果】本発明によれば、放電容量と高電圧且つ大電流充電条件下でのサイクル特性が向上された正極及び非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る非水電解質二次電池の一例である円筒形非水電解質二次電池を示す部分切欠斜視図。

【図2】図1の非水電解質二次電池の正極の微細構造の一例を示す模式図。

【図3】実施例1の非水電解質二次電池の正極層についての走査型電子顕微鏡写真。

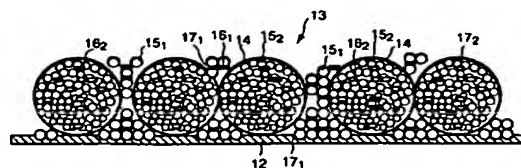
【図4】比較例2の非水電解質二次電池の正極層についての走査型電子顕微鏡写真。

【図5】実施例1の非水電解質二次電池の正極層についての500サイクル後の走査型電子顕微鏡写真。

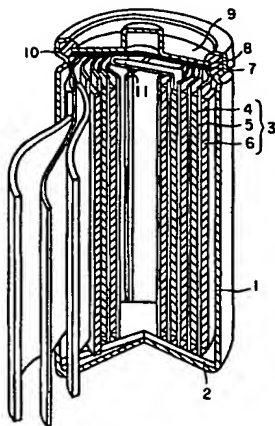
【符号の説明】

- 1…容器、
- 2…絶縁体、
- 3…電極群、
- 4…正極、
- 5…セパレータ、
- 10…絶縁ガasket、
- 12…集電体、
- 13…正極層、
- 14…複合粒子、
- 15₁、15₂…活物質粒子、
- 16₁、16₂…粒子状の導電材、
- 17₁…バインダー樹脂、
- 17₂…複合粒子形成用樹脂。

【図2】



【図1】



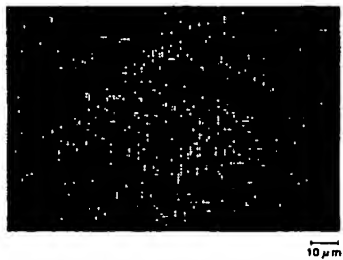
【図3】



【図5】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 長谷部 裕之
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内
(72)発明者 森田 朋和
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AK03 AL07 AM03
AM07 BJ02 BJ14 HJ05 HJ06
5H050 AA02 AA07 BA17 CA08 CB08
DA04 DA10 DA11 EA09 EA10
EA23 EA24 FA05 FA17 HA05
HA06

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.